

С. С. Савченко, Д. О. Ильин, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InP/ZnS В НАНОПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Мембрана анодированного оксида алюминия (AAO) с квантовыми точками (КТ) InP/ZnS синтезирована посредством электрохимического процесса, физического осаждения и обработки в ультразвуковой ванне. Измерены спектры фотолюминесценции (ФЛ) исходных мембран, отожженных образцов и AAO с КТ. Показано, что флуоресценция КТ сохраняется после осаждения в поры AAO. Рассчитаны координаты цветности синтезированного люминофора InP/ZnS@AAO (0,21, 0,26) и проиллюстрирован цветовой диапазон, который может быть охвачен при использовании матриц AAO, отожженных при температурах до 900 °С, и варьировании концентрации КТ.

Ключевые слова: композитный люминофор, цветовая диаграмма, фотолюминесценция, AAO.

Anodic aluminum oxide (AAO) membrane with InP/ZnS quantum dots (QDs) was synthesized by electrochemical technique, physical deposition and postprocessing in an ultrasonic bath. Photoluminescence spectra of the as-grown membranes, annealed samples and AAO with quantum dots were studied. The fluorescence of the QDs was found to be retained within the nanopores of the AAO. The chromaticity coordinates of (0,21, 0,26) for the obtained InP/ZnS@AAO phosphor were calculated and color range covered by varying membrane annealing temperature up to 900 °C and QD concentration was demonstrated.

Keywords: composite phosphor, chromaticity diagram, photoluminescence, AAO.

Введение

Полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки (КТ) представляют собой функциональный наноматериал с уникальными электрическими и оптическими свойствами вследствие проявления в них эффекта размерного ограничения по всем трем пространственным измерениям [1]. В настоящее время интенсивно изучаются возможные применения во многих областях, в частности, для создания светоизлучающих диодов, лазеров, фотоэлементов, люминофоров, биометок и биосенсоров и др. [2–4]. Особый интерес представляют нанокристаллы на основе полупроводниковых соединений элементов III–V групп, поскольку они не содержат токсичных компонентов [5]. В качестве активных подложек при создании эффективных люминесцентных композитов на основе коллоидных нанокристаллов перспективным представляется использование широкозонных твердотельных сред [6]. Таким образом, цель работы заключалась в исследовании фотолюминесценции (ФЛ) квантовых точек InP/ZnS, помещенных в нанопористую матрицу анодированного оксида алюминия (AAO).

Образцы и методика

Исследуемые квантовые точки InP/ZnS маркировки GA-150 были синтезированы в ООО «НТИЦ «Нанотех-Дубна» (г. Дубна, Московская обл.) и представляли собой трехслойную сферическую структуру. Ядро из InP, первая оболочка — ZnS, вторая из полиэтиленгликоля с функционально активными аминогруппами для присоединения лигандов. По паспортным данным синтеза квантовый выход флуоресценции составлял 23 % при облучении в УФ-диапазоне на длине волны 312 нм. При концентрации 17 мг/мл в водном растворе пик эмиссии соответствовал длине волны излучения 535 нм для среднего размера 25 нм.

Нанопористые мембраны Al_2O_3 были получены двухстадийным анодированием фольги из технического алюминия в гальваностатическом режиме. В качестве электролита использовался раствор щавелевой кислоты. Было синтезировано четыре образца со средним размером пор ≈ 50 нм, для трех был проведен отжиг на воздухе при температурах 500, 700 и 900 °C в течение 5 часов [7]. Для осаждения КТ подложка, отожженная при 500 °C, была помещена в коллоидный раствор InP/ZnS и обработана в ультразвуковой ванне «Eurosonic 4D» в течение 60 минут. В завершение полученный образец был промыт дистиллированной водой и измельчен в ступке до порошкообразного состояния.

Измерение ФЛ исследуемых образцов проводилось в режиме флуоресценции на люминесцентном спектрометре «Perkin Elmer LS 55». Возбуждение производилось фотонами с длиной волны 270 нм. Для регистрации спектров синтезированный порошок закреплялся на серебряной подложке. Измерение собственной флуоресценции КТ выполнялось по свечению сухого осадка InP/ZnS на серебряной подложке, который создавался путем нанесения и испарения коллоидного раствора при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Измеренные спектры ФЛ показаны на рис. 1: кривая 1 — исходный ААО, кривая 2 — свечение нанопористой матрицы оксида алюминия с осажденными в нее КТ, кривая 3 — собственная флуоресценция КТ. Очевидно, что спектр флуоресценции синтезированного люминофора содержит в своем составе полосу свечения, соответствующую полупроводниковым нанокристаллам InP/ZnS.

Этот факт свидетельствует о сохранении целостности оболочки сульфида цинка и, как следствие, надежной пассивации поверхности квантовых точек. Таким образом, по полученным результатам можно заключить, что при осаждении в матрицу КТ не теряют своих флуоресцентных свойств и можно говорить об успешном синтезе структуры InP/ZnS@AAO. Следует отметить, что нам неизвестны литературные данные по исследованию люминесценции в аналогичных композитных структурах.

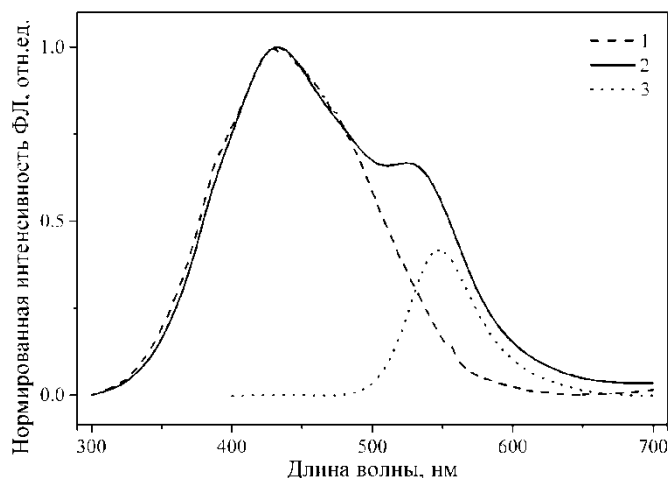


Рис. 1. Спектры ФЛ ААО до и после осаждения КТ

На рис. 2 изображена цветовая диаграмма, принятая Международной комиссией по освещению в 1931 году. Расчет производился с использованием стандартных функций согласования цвета [8]. Точками на диаграмму нанесены координаты цветности исходной (0,19, 0,25) и отожженных матриц ААО — 500 °С (0,18, 0,20), 700 °С (0,16, 0,10) и 900 °С (0,22, 0,37). Кроме того, отмечены координаты цветности собственно квантовых точек (0,37, 0,61) и синтезированного люминофора (0,21, 0,26).

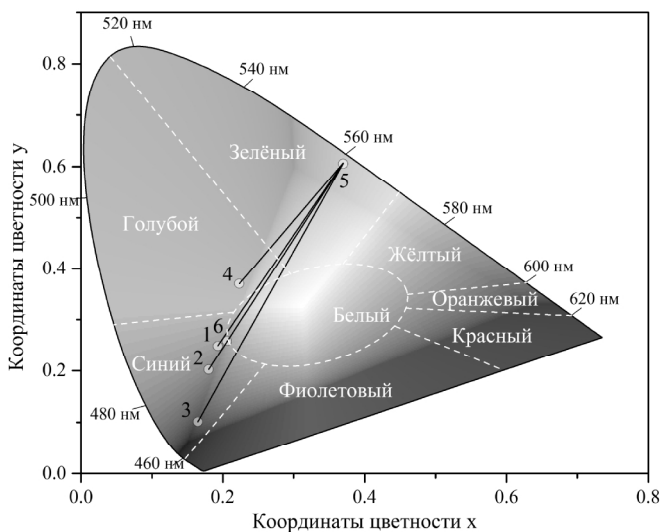


Рис. 2. Цветовая диаграмма с нанесенными координатами цветности:

1 — ААО без отжига, 2 — ААО после отжига при 500 °С, 3 — ААО после отжига при 700 °С, 4 — ААО после отжига при 900 °С, 5 — КТ InP/ZnS, 6 — ААО с КТ.

Известно, что между любыми двумя точками диаграммы путем изменения соотношения соответствующих спектральных интенсивностей могут

быть получены все цвета, лежащие на прямой, соединяющей координаты подбираемых источников излучения [8]. Следовательно, выбирая условия отжига мембраны и варьируя концентрацию КТ, можно получать эмиттеры фотонного излучения различного спектрального состава. Диапазоны возможной цветности показаны на диаграмме линиями (см. рис. 2): $5 \rightarrow 1$; $5 \rightarrow 2$; $5 \rightarrow 3$ и $5 \rightarrow 4$. Видно, что при определенных параметрах могут быть получены структуры InP/ZnS@AAO с координатами цветности в белой области.

Заключение

В настоящей работе впервые синтезирован композитный люминофор, представляющий собой нанопористую мембрану анодированного оксида алюминия с осажденными в нее квантовыми точками InP/ZnS. Проведены измерения спектров ФЛ полученной структуры. Показано, что при осаждении КТ в матрицу они не теряют своих флуоресцентных свойств. Это свидетельствует о надежной пассивации поверхности полупроводниковых нанокристаллов. Рассчитаны координаты цветности полученного люминофора InP/ZnS@AAO, которые составили (0,21, 0,26), и проиллюстрирован цветовой диапазон, который может быть охвачен при использовании мембран ААО, отожженных при температурах $< 900^\circ\text{C}$, и при варьировании концентрации осаждаемых КТ.

Литература

1. Yoffe A. D. Low-Dimensional Systems: Quantum Size Effects and Electronic Properties of Semiconductor Microcrystallites (Zero-Dimensional Systems) and Some Quasi-Two-Dimensional Systems // *Advances in Physics*. 1993. № 2. P. 173–266.
2. Kim Y., Ippen C., Greco T., Wedel A., Park M., Lee C., Han C. J., Kim J. Efficiency Enhancement of Indium Phosphide (InP) Based Quantum Dot Light-Emitting Diodes by Shell Thickness Tuning // *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 2013. № 44. P. 207–209.
3. Gao S., Zhang C., Liu Y., Su H., Wei L., Huang T., Deltas N., Shang S., Mohnney S., Wang J., Xu J. Lasing from Colloidal InP/ZnS Quantum Dots // *Optics Express*. 2011. № 6. P. 5528–5535.
4. Hussain S., Won N., Nam J., Band J., Chung H., Kim S. One-Pot Fabrication of High-Quality InP/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots and Their Application to Cellular Imaging // *Chem-PhysChem*. 2009. № 10. P. 1466–1470.
5. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small*. 2009. № 5. P. 154–168.
6. Xu J., Xia J., Wang J., Shinar J., Lin Z. Quantum dots confined in nanoporous alumina membranes // *Applied Physics Letters*. 2006. № 89. P. 133110.
7. Ильин Д. О., Вохминцев А. С., Чукин А. В., Вайнштейн И. А. Влияние температурного отжига на катодолюминесцентные свойства нанопористого оксида алюминия // *Физика. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.* Екатеринбург, 2015.
8. Шуберт Ф. Светодиоды / пер. с англ. под ред. А. Э. Юновича. 2-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 496 с.